

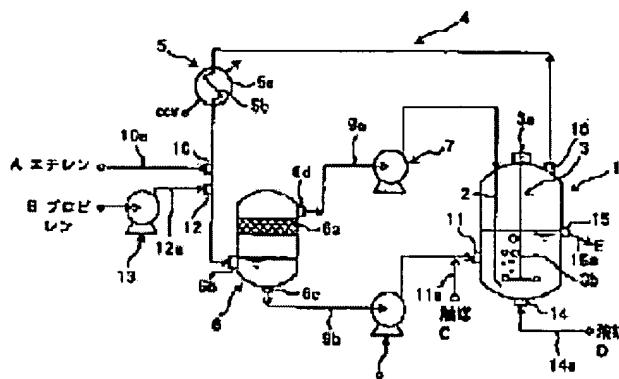
POLYMERIZATION EQUIPMENT AND POLYMERIZATION

Patent number: JP11049804
Publication date: 1999-02-23
Inventor: HOSOMI YASUHIRO; MAEJIMA YOSHIO; OBATA ATSUO
Applicant: MITSUI CHEM INC
Classification:
- international: C08F2/00; C08F210/16
- european:
Application number: JP19970205070 19970730
Priority number(s):

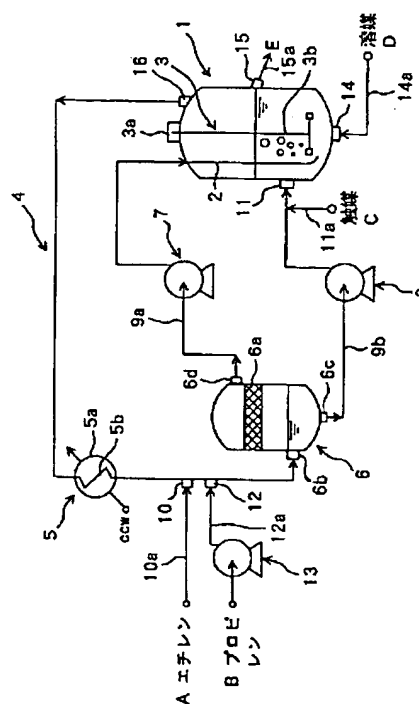
Abstract of JP11049804

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide polymerization equipment capable of preventing an insoluble polymer having a high composition of ethylene from occurring at the time of polymerization, uniformizing a polymerizing reaction in a polymerizer and efficiently carrying out the polymerizing reaction.

SOLUTION: The polymerization equipment is provided with a polymerizer 1 for copolymerizing an ethylene- α -olefin copolymer in a coexisting state of a vapor and a liquid in the coexistence of the ethylene, α -olefin and a polymerization catalyst, a takeout pipe 4 for taking out the vapor phase in the polymerizer 1 to the outside of the polymerizer 1, a heat exchanger 5 for cooling the taken out vapor phase and removing the heat of polymerization, a vapor-liquid separator 6 for separating the condensate prepared by condensing the taken out vapor phase with the heat exchanger 5 and the uncondensed vapor phase and feeders 9a and 7 for refeeding the condensate and the uncondensed vapor phase from the vapor-liquid separator 6 to the polymerizer 1. In this case, one feed port 10 of ethylene A for newly feeding thereof to the polymerizer 1 is installed between the takeout pipe 4 and the vapor-liquid separator 6.



(11)特許出願公開番号



【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン、 α オレフィン及び重合触媒共存下、気液共存状態でエチレン、 α オレフィン共重合体を重合する重合器と、この重合器の気相を重合器外部に抜き出す抜き出し配管と、この抜き出した気相を冷却して重合熱を除去する熱交換器と、前記抜き出した気相を前記熱交換器によって凝縮する凝縮液と凝縮しない気相とに分離する気液分離装置と、この気液分離装置から前記凝縮液と前記凝縮しない気相とを前記重合器に再供給する供給装置と、を有する重合設備において、前記重合器に新たに供給するエチレンの供給口の1つを前記抜き出し配管から前記気液分離装置までの間に設けたことを特徴とする重合設備。

【請求項2】前記重合器に新たに供給するエチレンの供給口が前記気液分離装置の液レベルよりも下に位置することを特徴とする請求項1記載の重合設備。

【請求項3】前記重合器に新たに供給されるエチレンの全供給量の内50%以上が前記エチレン供給口から供給されることを特徴とする請求項2記載の重合設備。

【請求項4】エチレン、 α オレフィン及び重合触媒共存下、気液共存状態でエチレン、 α オレフィン共重合体を重合器内で重合し、前記重合器内の未重合の気相を前記重合器内より抜き出すとともにこの抜き出した気相を冷却し、この冷却により前記抜き出した気相を凝縮する凝縮液と凝縮しない気相とに分離し、前記凝縮する凝縮液と前記凝縮しない気相とをそれぞれ前記重合器に再供給する重合方法において、前記抜き出した気相が前記凝縮液と前記凝縮しない気相とに分離されるまでの間に、前記重合器に新たに供給されるエチレンの少なくとも一部を、前記抜き出した気相と混合する混合工程を備えたことを特徴とする重合方法。

【請求項5】前記混合工程において、前記重合器に新たに供給されるエチレンの少なくとも一部は、前記重合器に新たに供給されるエチレンの全供給量の内50%以上であることを特徴とする請求項4記載の重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン、 α オレフィン及び重合触媒共存下、気液共存状態でエチレン、 α オレフィン共重合体を重合する重合器を有する重合設備および重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン、 α オレフィン及び重合触媒共存下、気液共存状態でエチレン、 α オレフィン共重合体を重合する重合器と、この重合器の気相を重合器外部に抜き出す抜き出し配管と、この抜き出した気相を冷却して重合熱を除去する熱交換器と、この熱交換器によって凝縮する凝縮液と凝縮しなかった気相とを分離する気液分離装置と、この気液分離装置から前記凝縮液と前記凝

縮しなかった気相を前記重合器に再供給する供給装置を有する重合設備がある。

【0003】例えば、図2に示す重合設備は、重合器3を有しエチレン- α オレフィン共重合体を溶液状態で重合する重合器1と、原料のエチレンAとプロピレンB等の気体を重合器1へ供給するガス吹き込みノズル2と、重合器1の気相を重合器1から外部へ導く配管装置4と、この抜き出した気相（混合ガス）を冷却して重合反応熱を除去する熱交換器5と、冷却によって生じた凝縮液と凝縮しなかった混合ガス（非凝縮ガス）とに前記混合ガスを分配する分離設備（例えば、ドラム）6と、非凝縮ガスを重合器1に戻す供給配管9a及び送風機7と、凝縮液を重合器1に戻す供給配管9b及びポンプ8とを備えている。

【0004】また、供給配管9aは原料のエチレン（気体）Aを供給する供給管10aと接続している。更に、配管装置4は原料のプロピレン（液体）Bを供給する供給管12aと接続している。なお、ポンプ13は、プロピレンBを配管装置4に圧送している。また更に、供給配管9bは触媒（例えば、チーグラー触媒）Cを供給する供給管11aと接続している。また更に、重合器1は溶媒（例えば、ヘキサン溶媒）Dを供給する供給管14aと接続している。

【0005】次に、図2に示す重合設備を用いて、原料としてエチレンAとプロピレンBを使用し、重合器1の液相にてチーグラー触媒Cおよびヘキサン溶媒Dにより均一重合を実施する場合を説明する。

【0006】重合器1は、原料のエチレンAとプロピレンBとを供給されると、攪拌機3を用いてエチレンAとプロピレンBを攪拌して重合し、気液共存下、エチレン- α オレフィン共重合体（ポリマー溶液）Eを生成する。なお、重合に際して、ヘキサン溶媒Dが供給管14aから、また、重合触媒Cが供給管11aから、重合器1へ連続して供給される。

【0007】重合反応では、通常重合熱が発生するため、これを除去する冷却手段としての熱交換器5が必要となる。この重合熱の除去は重合器1の気相（混合ガス）を抜き出し、これを熱交換器5によって冷却し、冷却された混合ガス（一部が凝縮した場合は、凝縮液も）を重合器1に循環させることにより実施している場合が多い。

【0008】この様な方法を用いる場合には、重合器1から混合ガスを配管装置4によって抜き出し、熱交換器5によって冷却し、冷却によって生じた凝縮液と残りの非凝縮ガスをドラム6を用いて分離する。

【0009】そこで、供給配管9aは、送風機7の負圧により非凝縮ガスをドラム6の上部から抜き取るとともに、送風機7の圧風で非凝縮ガスをガス吹き込みノズル2を介して重合器1へ圧送する。

【0010】一方、供給配管9bは、ポンプ8の負圧に

より凝縮液（重合溶液、ヘキサン溶媒Dの他、原料のプロピレンBを含む）をドラム6の底部から抜き取るとともに、ポンプ8の吐出圧で凝縮液を重合器1へ圧送する。

【0011】この様に混合ガスを重合器1外部に抜き出し冷却して循環することによって、重合器1で発生した重合熱を除去しつつ連続的に重合を実施する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】ところで、重合器1のガス吹き込みノズル2から供給されるエチレンA（気体）は、攪拌等により気泡として分散しつつ液相に吸収溶解され、液相中に拡散されつつ活性種である触媒に接触することにより重合に供され消費されていく。

【0013】このとき、重合器1のいずれの位置でもその液中のエチレン濃度は一定であることが望ましい。しかし、気泡として存在するエチレンの拡散速度は、液中に溶解したエチレンの拡散速度と比較して遅く、ガス吹き込みノズル2近傍においては、液相中にエチレンが高濃度に存在する状況が発生しがちであった。

【0014】このようなエチレンの高濃度部分においては、エチレン組成の高いポリマー（例えば、ホモポリマー）が発生し、このエチレン組成の高いポリマーは目的製品であるエチレン- α オレフィンの共重合体との相溶性が悪く、このためゲル分と呼称される製品中の異物になりがちであった。

【0015】特に触媒として高活性のメタロセン触媒を用いた場合には、ガス吹き込みノズル2から圧送されるエチレンガスの泡の界面において、エチレンのホモポリマーが急激に発生して不溶解ポリマーが大量に生成され、フィッシュアイの原因となっていた。

【0016】そして、不溶解ポリマーの生成を抑制するためには、重合器1の生産量を下げてエチレンの拡散を向上させる方法が知られている。しかし、これでは生産量が減少するといった問題が生じた。

【0017】本発明は、上記の事項に鑑みて創案されたものであり、重合に際してエチレン組成の高い不溶解ポリマーの発生を防ぎ、重合器内の重合反応を均一にし重合反応を効率よく行う重合設備および重合方法を提供することを課題とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明の重合設備は、エチレン、 α オレフィン及び重合触媒共存下、気液共存状態でエチレン、 α オレフィン共重合体を重合する重合器と、この重合器の気相を重合器外部に抜き出す抜き出し配管と、この抜き出した気相を冷却して重合熱を除去する熱交換器と、前記抜き出した気相を前記熱交換器によって凝縮する凝縮液と凝縮しない気相とを分離する気液分離装置と、この気液分離装置から前記凝縮液と前記凝縮しなかった気相を前記重合器に再供給する供給装置を有する重合設備において、

前記重合器に新たに供給するエチレンの供給口の1つを前記抜き出し配管から前記気液分離装置までの間に設けたことを特徴とする。

【0019】また、本発明の重合方法は、エチレン、 α オレフィン及び重合触媒共存下、気液共存状態でエチレン、 α オレフィン共重合体を重合器内で重合し、前記重合器内の未重合の気相を前記重合器内より抜き出すとともにこの抜き出した気相を冷却し、この冷却により前記抜き出した気相を凝縮する凝縮液と凝縮しない気相とに分離し、前記凝縮する凝縮液と前記凝縮しない気相とをそれぞれ前記重合器に再供給する重合方法において、前記抜き出した気相が前記凝縮液と前記凝縮しない気相とに分離されるまでの間に、前記重合器に新たに供給されるエチレンの少なくとも一部を、前記抜き出した気相と混合する混合工程を備えたことを特徴とする。

【0020】以上のように構成したことにより、本発明は、原料のエチレンを前記気相と混入して前記熱交換器の冷却作用により冷却した後に前記凝縮液と接触させ、あるいは原料のエチレンを前記凝縮液に混入して前記凝縮液と部分溶解させることによって、前記重合器内では、エチレン濃度の高い状態の発生を抑制する。従って、本発明は、前記重合器内でのエチレン濃度の不均一性を低減し、前記重合器内の重合反応の不均一性を減少させ、エチレン組成の高い不溶解ポリマーの生成を防止する。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態に係る重合設備を図1を参照して説明する。まず、本発明の重合設備の構成を説明する。

【0022】本発明の重合設備は、図1に示すように、エチレン、 α オレフィン及び重合触媒共存下、気液共存状態でエチレン、 α オレフィン共重合体を重合する重合器1と、重合器1の気相を重合器1外部に抜き出す配管装置4と、この抜き出した気相（混合ガス）を冷却して重合熱を除去する熱交換器5と、熱交換器5の重合熱除去により凝縮する凝縮液と凝縮しなかった混合ガス（非凝縮ガス）とに前記混合ガスを分配する分離設備（例えば、ドラム）6と、前記凝縮液と前記非凝縮ガスを重合器1に再供給する供給装置とを備えている。

【0023】そして、重合器1は原料のエチレンA（気体）を含む非凝縮ガスを槽内に供給するガス吹き込みノズル2と、槽内の液相を攪拌する攪拌機3とを有している。なお、ガス吹き込みノズル2の供給先端は、重合器1内の底近くの液相に設けられている。

【0024】また、重合器1は、底部に供給口11および供給口14を設け、中部側壁に排出口15を設け、上部に排出口16を設けている。なお、供給口11は、触媒（例えば、メタロセン触媒）Cを供給する供給管11aと接続している。また、供給口14は、溶媒（例えば、ヘキサン溶媒）Dを供給する供給管14aと接続し

ている。更に、排出口15は、溶液状の重合液（エチレン- α オレフィン共重合体）Eを排出する排出管15aと接続している。また更に、排出口16は、混合ガスを排出する配管装置4の配管と接続している。

【0025】そして、攪拌機3は、モーター3aとこのモーター3aの回転軸に連結する攪拌羽根（インペラー）3bを有している。そして、配管装置4は重合器1の排出口16から熱交換器5を経由してドラム6に接続する配管を有している。

【0026】また、前記排出口16から熱交換器5を経由してドラム6に接続する配管には供給口10と供給口12が設けられている。この供給口10は、原料のエチレンAを供給する供給管10aと接続している。そして、この供給口10から供給管10aを介して、重合器1に新たに供給されるエチレンAの少なくとも一部が供給される。なお、この供給口10から供給されるエチレンAの供給量は、重合器1に新たに供給されるエチレンAの全供給量の内50%以上であることが望ましい。

【0027】また、この供給口12は、原料のプロピレンB（液体）を供給する供給管12aと接続している。そして、熱交換器5は通過する気体から重合熱を除去する装置であり、例えば冷却器である。この熱交換器5は必要熱量を除去でき、長期間の使用に耐えればいずれでもよいが、多管型熱交換器を用いて説明する。

【0028】この熱交換器5は冷媒（例えば、冷却水）CCWを通じさせた槽5aとこの槽5a内を通過する多数の細管5bとを備えている。そして、熱交換器5の細管5bは配管装置4の配管と接続している。

【0029】そして、ドラム6は原料及び混合ガスを一時貯溜する槽からなる。この槽内はフィルター6aを有していてもよい。そして、フィルター6aは通過する原料及び混合ガスから不純物を除去する繊維層を有している。

【0030】また、ドラム6は、槽の側壁に供給口6bを設け、底部に排出口6cを設け、上部に排出口6dを設けている。そして、この供給口6bは、ドラム6の液レベルよりも下位に位置している。また、供給口6bは配管装置4の配管と接続している。

【0031】また、この排出口6cは、凝縮液を移送する供給装置の配管9bと接続している。更に、この排出口6dは、非凝縮ガスを移送する供給装置の配管9aと接続している。

【0032】そして、供給装置は、ドラム6の排出口6dから送風機7を経由してガス吹き込みノズル2に接続する供給配管9aと、ドラム6の排出口6cからポンプ8を経由して重合器1の供給口11に接続する供給配管9bとを備える。また、供給配管9bは、メタロセン触媒Cの供給管11aとも接続している。

【0033】そして、送風機7は、気体（非凝縮ガス）にファンで圧力を与えて送り出す機械である。この送風

機7の吸気側及び排気側は、供給配管9aと接続している。そして、ポンプ8は、液体（凝縮液）をインペラーにより外周部の渦形室へ急速に送り出す機械であり、例えば遠心ポンプである。このポンプ8の吸入側及び吐出側は供給配管9bと接続している。

【0034】次に、本発明の重合設備を用いた重合方法を説明する。なお、この重合設備において、原料はエチレンAとプロピレンBを使用し、重合器1の液相にてメタロセン型触媒Cとヘキサン溶媒Dを供給して均一重合を実施する場合を説明する。

【0035】まず、原料のエチレンAを供給管10aから配管装置4の供給口10に供給するとともに、原料のプロピレンBをポンプ13で圧送し供給管12aから配管装置4の供給口12に供給する。

【0036】すると、エチレンAとプロピレンBは、供給口6bからドラム6内に移送され、ドラム6で一部溶解しながら一時貯溜される。そして、エチレンAとプロピレンBは、ドラム6において液相（プロピレンBと重合液）と気相（エチレンA）に分配される。

【0037】エチレンAを主成分とする非凝縮ガスは、送風機7の負圧により排出口6dから供給配管9aへ排出され、供給配管9aを経由し、更に、送風機7に圧送されてガス吹き込みノズル2から重合器1に供給される。

【0038】プロピレンBを主成分とする凝縮液は、排出口6cから供給配管9bへ排出される。供給配管9b内の凝縮液はポンプ8に圧送されて供給口11から重合器1の液相に供給される。なお、メタロセン触媒Cとヘキサン溶媒Dは、それぞれの供給管11a、14aから重合器1の供給口11、14へ連続して供給される。ここでヘキサン溶媒Dは、重合器1から抜き出された、未反応のエチレンAやプロピレンBを含んでもよい。

【0039】そこで、攪拌機3は、非凝縮ガス、凝縮液をメタロセン触媒Cおよびヘキサン溶媒Dとともに攪拌羽根3bで攪拌する。なお、メタロセン触媒Cは重合を促進し、ヘキサン溶媒Dは溶液化を促進する。すると、エチレンAとプロピレンBが重合し、重合器1の液相に溶液状態のエチレン- α オレフィン共重合体Eが生成される。

【0040】一方、重合器1内の上部には、重合による発熱により溶液状態とならずに蒸発する気体（蒸気相）が発生する。この蒸気相は、エチレンAと、気化したプロピレンBと、気化したヘキサン溶媒Dとが含まれた混合ガスである。

【0041】そして、この蒸気相（混合ガス）は排出口16から配管装置4の配管へ排出される。排出された混合ガスは、配管装置4の配管内を熱交換器5へ移送され、熱交換器5の細管5b内を通過する。すると、熱交換器5は、細管5b内を通過する混合ガスから冷媒CCWとの熱交換作用で重合反応熱を除去する。これによ

て、混合ガスは一部凝縮され、凝縮液と非凝縮ガスとの気液混合物となる。

【0042】そして、冷却された混合ガス（気液混合物）は、供給口10から供給されるエチレンAおよび供給口12から供給されるプロピレンBと混合され供給口6bよりドラム6内に一時貯溜される（混合工程）。なお、この混合工程は、混合ガスが冷却により凝縮する凝縮液と凝縮しないガスとに分離されるまでの間に行われる。そして、供給口10から供給されるエチレンAは、冷却された混合ガスと混合され冷却されると共に、ドラム6で凝縮液中に一部溶解（重合）する。

【0043】従って、ドラム6は、混合ガスを一時貯溜している間に、冷却により凝縮した凝縮液（プロピレンBを主成分とする液）と凝縮しなかった非凝縮ガス（エチレンAを主に含む混合ガス）とに分配される。

【0044】そして、非凝縮ガスは、送風機7の負圧により排出口6dから供給配管9aへ排出される。そして、供給配管9a内の非凝縮ガスは、送風機7に圧送されてガス吹き込みノズル2から重合器1に供給される。なお、重合器1に新たに供給されるエチレンの全供給量の内50%以上が冷却された混合ガスと混合し、ドラム6で凝縮液中に一部溶解した後、ガス吹き込みノズル2から重合器1に供給される。

【0045】一方、プロピレンBを主成分とする凝縮液は、排出口6cから供給配管9bへ排出される。供給配管9b内の凝縮液はポンプ8に圧送されて供給口11から重合器1の液相に供給される。

【0046】従って、ガス吹き込みノズル2から重合器1に供給される非凝縮ガスは、原料のエチレンAと混合ガスが混入したものであり、原料のエチレンAに比してエチレン濃度が低いものである。

【0047】そこで、比較的濃度が低いエチレン（すなわち混合ガス）をプロピレンBに接触させて攪拌すると、重合液中におけるエチレン濃度の高い領域を減少させ、エチレン組成の高い不溶解ポリマーが発生する要因を除去できるので、重合器内で均一な重合反応を得ることができる。

【0048】上述の実施の形態では、原料のエチレンAの供給口10を配管装置4と接続し、原料のエチレンAを配管装置4の配管内の混合ガスと混合して供給したが、別の実施の形態として、原料のエチレンAの供給口をドラム6の液レベルよりも下側に設けて、原料のエチレンAをドラム6内の凝縮液と混合して供給してもよい。

【0049】

【実施例】以下本発明の実施例を示して、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、この重合設備の実施例では、原料はエチレンとプロピレンを使用し、メタロセン触媒とヘキサン溶媒を供給する。

【0050】（実施例1）図1の重合設備において、供給モノマー量[kg/h]は、エチレンが3330[kg/h]、プロピレンが1170[kg/h]とした。

【0051】すると、3330[kg/h]のエチレン重合量を得ることができた。この場合、エチレン組成の高い不溶解ポリマーは発生しなかった。そして、重合器でのエチレン吸収量は、1360[kg/h]で全エチレン重合量の40.84%であった。また、ドラムでのエチレン吸収量は、1970[kg/h]で全エチレン重合量の59.16%であった。

【0052】（比較例1）図2の従来の重合設備において、供給モノマー量[kg/h]を実施例1と同一にして実施した。

【0053】すると、3330[kg/h]のエチレン重合量を得られたが、この場合、エチレン組成の高い不溶解ポリマーが発生した。そして、重合器でのエチレン吸収量は、1710[kg/h]で全エチレン重合量の51.35%であった。また、ドラムでのエチレン吸収量は、1620[kg/h]で全エチレン重合量の48.65%であった。

【0054】以上のように、実施例1は、原料のエチレンを配管装置4の配管内の混合ガスと混入することによって、エチレンの濃度を低くおさえているので、エチレン組成の高い不溶解ポリマーは発生しない。また、実施例1はエチレンの濃度を低くおさえているので、実施例1の重合器1での重合量は比較例1のものより少なくなるが、実施例1は原料のエチレンの一部をドラム6の凝縮液中に予め溶解させているので、実施例1のドラム6での重合量は、比較例1のものより多くなり、総重合量は実施例1も比較例1も同量となる。

【0055】

【発明の効果】以上のように構成したことにより、本発明は、原料のエチレンを前記混合ガスに混合して前記熱交換器の熱交換作用により冷却した後に前記凝縮液と接触させ、あるいは原料のエチレンを前記凝縮液に混合して前記凝縮液と部分溶解させることによって、前記重合器では、原料のエチレンに比してエチレン濃度の低い混合ガスと、前記αオレフィン組成物とを接触させて攪拌することができる。

【0056】従って、本発明は、前記重合器では原料のエチレンに比してエチレン濃度を低く抑さえ、重合器内の重合反応の不均一性を減少させ、エチレン組成の高い不溶解ポリマーの生成を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の重合設備の機器配置図

【図2】従来の重合設備の機器配置図

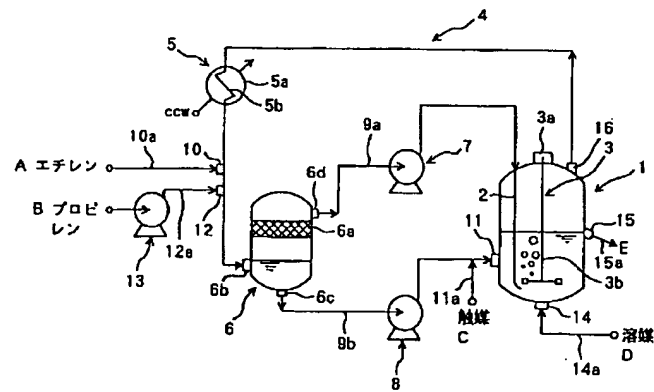
【符号の説明】

- 1…重合器
- 2…ガス吹き込みノズル
- 3…攪拌機
- 4…配管装置

5…熱交換器
6…分離設備（ドラム）

9a, 9b…供給装置（供給配管）
10…供給口

【図1】



【図2】

